

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-128927

(43)Date of publication of application : 28.10.1977

(51)Int.Cl.

C09D 5/00

C09D 5/38

(21)Application number : 51-045820

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1976

(72)Inventor : MIKAMI MASATO

INAMURA KEIZO

(54) METHOD OF MANUFACTURING POWDER PAINT FOR METALLIC FINISH

(57)Abstract:

PURPOSE: The title powder paint characterized by the excellent applicability of electrostatic spray comprises secondarily coagulating the powder paint base and the metallic pigment by the addition of organic solvent or resin solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭52-128927

⑬Int. Cl.²
C 09 D 5/00
C 09 D 5/38

識別記号

⑭日本分類
24(3) C 04
24(3) C 9

厅内整理番号
7333-48
7446-48

⑮公開 昭和52年(1977)10月28日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯メタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法

⑰特 願 昭51-45820

⑱出 願 昭51(1976)4月22日

⑲發明者 三上正人

平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部

内

⑳發明者 稲村恵三

平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部
内

㉑出願人 関西ペイント株式会社
尼崎市神崎365番地

明細書

1. 発明の名称

メタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 粉体塗料ベースと金属性顔料とをドライブレンドしてメタリック仕上げ用粉体塗料を作成するにあたり、有機溶剤または樹脂溶液を添加することにより該粉体塗料ベースと該金属性顔料とを二次凝聚させることを特徴とするメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法。

2. 金属性顔料が、扁平な外形を有する、アルミニウム粉、ブロンズ粉、マイカ粉、または、天然または合成マイカ状酸化鉄粉である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

3. 金属性顔料が、扁平な外形を有する、アルミニウム粉、ブロンズ粉、マイカ粉、または天然、または合成マイカ状酸化鉄粉の表面を、樹脂コーティングしたものである特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

4. 有機溶剤または樹脂溶液の添加量が、粉体

塗料ベースと金属性顔料との和の100重量部に対して0.1~10重量部である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

5. 添加する樹脂溶液の粘度が10ボイズ以下である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

6. 添加する樹脂溶液の溶剤が、100%以下の沸点を有し、かつ粉体塗料ベースを溶解しないものである特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

7. 添加する有機溶剤が100%以下の沸点を有し、かつ粉体塗料ベースを溶解せず、樹脂コーティングされた金属性顔料の樹脂を溶解するものである特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

8. 粉体塗料ベースが、アクリル系、ポリエスチル系、エポキシ系の熱硬化性粉体塗料である特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

9. 粉体塗料ベースと金属性顔料をある樹脂ドライブレンドした後に、有機溶剤または樹脂溶液

を添加し、二次硬化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の粉体塗料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法に関する。詳しくは粉体塗料ベースと金属性顔料とを、有機溶剤または樹脂溶液の添加により合体(二次硬化)させることを特徴とするメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法に関する。

自動車ボディには金属的外観を有する塗装仕上げ、いわゆるメタリック塗装が多用されており、粉体塗装においてもメタリック仕上げができる塗料に対する要求がたかまつている。

従来、公知のメタリック粉体塗料の製造方法としては

- (1) 粉体塗料ベースと金属性顔料とをベースレジンの触点以上で溶融ブレンドする方法。
- (2) 粉体塗料ベースと金属性顔料とをドライブレンドする方法。
- (3) 溶液形のメタリック塗料を製造した後噴霧乾燥法により溶剤を除去し、微粉のメタリック粉体

—ノー

の開始点があり未解決の問題を残している状態である。

本発明者は前述のドライブレンド法の諸欠点を除き、かつドライブレンド法の特長を残すため、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成した。

すなわち本発明は、粉体塗料ベースと金属性顔料とをドライブレンドしてメタリック仕上げ用粉体塗料を作成するにあたり、該粉体塗料ベースおよび該金属性顔料のほかに有機溶剤または樹脂溶液を添加し二次硬化させることを特徴とするメタリック仕上げ用粉体塗料の製造方法に関する。

本発明は、有機溶剤または樹脂溶液を添加し二次硬化させることにより、粉体塗料ベースと金属性顔料とを合体させ静電塗装時の金属性顔料と粉体塗料ベースの挙動を同一にさせたものである。

本発明製造方法は金属性顔料と粉体塗料ベースとが合体した静電塗装作業性およびメタリック仕上げ均一性の優れたメタリック仕上げ用粉体塗料を提供するとともに能率的で安全、無公害な製造法を確立するものである。

—ノー

塗料を得る方法がある。

しかし、(1)の方法は粉体塗料ベースと金属性顔料との溶融ブレンドが高粘度で実施されるため、溶融ブレンド中に、金属性顔料の外形が著しく損なわれ、塗膜の仕上りは金属的光沢(メタリック感)が失なわれ、極めて不満足なものである。

また、(2)の方法は仕上り感としてはかなり満足な結果が得られるものの静電塗装において粉体塗料ベースと金属性顔料とが一体とならずに別々に存在するため境界中において別個に挙動し、塗料中および塗膜中の金属性顔料含有率が大きく異なつたり、また境界の強い所と弱い所で形成膜中の金属性顔料の含有率が異なるため、複雑な形状をした被塗物例えは自動車ボデーを塗装した場合、ボデーの部分によってメタリック感が異なるという現象が生じる。

また、(3)の方法ではかなり良好なメタリック感のある塗膜が得られるが、製造設備がかなり高価であること、多数の有機溶剤を使用するので火災の危険があること、色替えが困難であることなど

—ダ—

本発明に用いられる粉体塗料ベースとしては通常の熱硬化性粉体塗料を用いることができ、代表例としてアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系熱硬化性粉体塗料を挙げることができる。

上記粉体塗料ベースは樹脂のほかに必要に応じて着色顔料、油溶性染料、その他、添加剤などを含有していてもよい。用いられる着色顔料としては各種のものを挙げる事ができ、例えはホルスターーブラウンH E R (西独、ヘキスト社製)、クロモフタノールレッドA N B (スイス・チバガイギー社製)、フタロシアニングリーン等の透明ないし半透明顔料及びカーボンブラックを代表例とする不透明顔料を挙げる事ができる。また油溶性染料としては広く公知のものを使用することができ、例えはオラジールレッドN B、イルガセントエローJ R E T N、イルガセントブラウンZ G E (いずれもスイス・チバガイギー社製)等をその代表例として挙げることができる。

次に本発明における金属性顔料としては、金属的光沢を有し、微細で、かつ鱗片状、箔片状な

—6—

どの扁平な形状を有する金属顔料あるいは非金属顔料、およびこれらの顔料に特開昭50-32877などの方法により、樹脂コーティングを施した顔料が用いられる。金属性顔料の代表的なものとしては、アルミニウム粉、ブロンズ粉などの金属粉または合金粉、マイカ粉、天然および合成マイカ状酸化鉄粉などの金属(的)光沢を有する顔料およびこれらの顔料を樹脂コーティングしたものを見ることができ、これ等のうちアルミニウム粉、マイカ粉、およびこれらを樹脂コーティングしたものが特に好ましい。

本発明において粉体塗料ベースと金属性顔料とを二次凝聚(合体)させるために有機溶剤または樹脂溶液を使用するが、樹脂溶液を使用する場合、添加樹脂溶液の樹脂としては、室温で粉体になり得る樹脂(ガラス転移温度、50~100°C)であれば使用することができ、特に限定はないが、粉体塗料ベース間の凝集防止の観点から、粉体塗料ベース用樹脂と異種であるものが好ましく、また金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用

- 7 -

ース間の凝集防止の点から好ましいが、溶解するものも用いられる。また金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用いる場合、有機溶剤および添加樹脂溶液に使用する溶剤は、この顔料をコーティングした樹脂を溶解するものが好ましい。

また添加樹脂溶液の濃度は特に制限はないが、5~50重量%が好ましく、室温で測定した溶液の粘度が10ボイズ以下のが好ましい。すなわち10ボイズをこえる添加樹脂溶液を使用すると樹脂溶液が偏在し分散が不均一になる欠点がある。粉体塗料ベースと金属性顔料とを二次凝聚させるために添加有機溶剤を用いる場合、金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用い、添加有機溶剤が低沸点(100°C以下)でかつ金属性顔料のコーティング樹脂を溶解し、粉体塗料ベースを溶解しないものが好ましいが、粉体塗料ベースを溶解するものも用いられる。また添加有機溶剤または添加樹脂溶液添加量は粉体塗料ベースと金属性顔料との和、100重量部に対して0.1~1.0重量部、特に0.5重量部が望ましい。

- 9 -

いる場合は、このコーティング用樹脂と同種のものが好ましい。ここでいう同種の樹脂とは、同一の樹脂、同種の单量体からなる樹脂、類似の单量体からなる樹脂などの相容性の優れた樹脂をいう。

異種の樹脂とは、同種の樹脂以外のもので、全体または大部分が異種の单量体からなる樹脂などの互いに相容性のよくない樹脂をいう。従つて、たとえば熱硬化性アクリル系樹脂と異種の樹脂としては、熱可塑性アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、乾性ないし不乾性脂肪酸変性アルキド系樹脂、アミノ樹脂(たとえばメラミン、ホルムアルデヒド樹脂)、綾織聚酰胺樹体(たとえばセルロースアセテートブチレート、エチルセルロース)、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合樹脂などをあげることができる。その他の樹脂についてもその樹脂と異種の樹脂の概念は同様である。

添加樹脂溶液に使用する溶剤は添加樹脂の良溶剤であり、低沸点(100°C以下)でかつ粉体塗料ベース用樹脂を溶解しにくいものが粉体塗料ペ

- 8 -

ース間の凝聚防止の点から好ましいが、溶解するものも用いられる。また金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用いる場合、有機溶剤および添加樹脂溶液に使用する溶剤は、この顔料をコーティングした樹脂を溶解するものが好ましい。

また添加樹脂溶液の濃度は特に制限はないが、5~50重量%が好ましく、室温で測定した溶液の粘度が10ボイズ以下のが好ましい。すなわち10ボイズをこえる添加樹脂溶液を使用すると樹脂溶液が偏在し分散が不均一になる欠点がある。粉体塗料ベースと金属性顔料とを二次凝聚させるために添加有機溶剤を用いる場合、金属性顔料として樹脂コーティングされたものを用い、添加有機溶剤が低沸点(100°C以下)でかつ金属性顔料のコーティング樹脂を溶解し、粉体塗料ベースを溶解しないものが好ましいが、粉体塗料ベースを溶解するものも用いられる。また添加有機溶剤または添加樹脂溶液添加量は粉体塗料ベースと金属性顔料との和、100重量部に対して0.1~1.0重量部、特に0.5重量部が望ましい。

かくして添加有機溶剤または添加樹脂溶液によって金属性顔料の合体された粉体塗料ベースはそのままでメタリック仕上げ用粉体塗料として使用できるが、必要に応じて減圧乾燥、粉碎、ふるい分け操作をしてメタリック仕上げ用粉体塗料としてもよい。

本発明の方法によりつくられたメタリック仕上

- 10 -

げ用粉体塗料は、静電スプレー方式での塗装性において特にすぐれている。すなわち、従来のドライブレンド方式でつくられたメタリック仕上げ用粉体塗料が、静電塗装において、粉体塗料ベースと金属性顔料が一体とならずに別々に存在するため、電界中において別個に運動し、被塗物に均一に塗着させることが困難であつたのに比べ、本発明方法によつて製造される粉体塗料の場合は、静電塗装時、粉体塗料ベースと金属性顔料とが砂錠場において固着合体して運動するため、均一で良好なメタリック仕上げが可能である。さらに粉体塗料ベースと金属性顔料とが固着合体しているため、塗料中および塗膜中の金属性顔料含有率に変動が無く、金属性顔料が塗着しにくいため、逆に塗着しすぎるというような現象を防止することができ、再現性よく静電塗装することが可能である。

以下実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明する。尚、以下実施例において部とあるは重量部を示す。

-/-/-

いて約100%で浴槽、混練し、冷却後カッターミル（別來鉄工所製）で粗粉碎した。これをミニケック・グライディングミル（ケック社製）で微粉碎し、150メッシュのジャイロシフター（微粉工作所製）でふるい分けて、粉体塗料ベースIを製造する。

別に基体樹脂Iを固体分が10%になるようにトルオールで溶解させ、このものの10部を、有機浴剤を約25%含むアルミニウムペースト（東洋アルミニウム会社製アルミニウムペースト#919#、アルミニウム粉含有率65%）90部に加え、ミキサーを用いて均一な分散物とした後、温度計、搅拌器、冷却器を備えた100mlガラスコ中に仕込み20~20mmHgの減圧下で、最高90%までの温度に加熱しつつ浴剤分を蒸留・除去した。放冷後ガラスコ中の内容物を粉碎後、150メッシュのふるいに逆し粗粒分を除いて樹脂コーティングアルミニウム粉Iを製造した。

一方

基体樹脂I

20部

-/-/-

-174-

実施例1

メチルメタアクリレート	20部
ローブテルアクリレート	35
ステレン	25
エーヒドロキシエチルアクリレート	2
グリシジルメタクリレート	18
	100

上記モノマー組成でベンゾイルバーオキサイドを触媒として共重合せしめ、数平均分子量10,000~15,000の基体樹脂Iをつくる。

基体樹脂I	93.0部
無水トリメリット酸	3.0
フタロシアニングリーン (住友化学工業株式会社製G.C.)	2.0
モダフロー(モンサント化学株式会社製)	0.5
	102.5

上記の配合で各原料をヘンシエルミキサー(三井三池製作所、E.M-101型)に仕込んで混合したのち、ブスコニーダー(P.R.-P6型)を用

-/-/-

モダフロー (モンサント化学株式会社製)	0.5
ジクロールメタン	100
	120.5

を混合して添加樹脂溶液Iを作成した。

次に粉体塗料ベースI 1,000部と樹脂コーティングアルミニウム粉I 100部とをスーパーミキサー(川田製作所製)に仕込んで、2000rpmで1分間ドライブレンドを行なつた後、添加樹脂溶液I 30部を滴下ロートを用いて約3秒間かかるつて加え、2000rpmでさらに3分間ドライブレンドを行なつた。このドライブレンドされたものを200mlガラスコ中に仕込み、室温で10mmHgで1時間減圧乾燥させ、フジアトマイザーを用いて粉碎後、150メッシュのふるいを通してグリーンメタリック粉体塗料Iを得た。

リン酸亜鉛系化成処理(日本ペーカーライジング会社製、ポンデライト/タク)ならびにポリブタジエン系電着プライマー(関西ペイント株式会社、エレクロンク300プライマー)を施した

-/-/-

冷延鋼板 (JIS G J J 1/0, 約 $100 \times 90 \times 0.8$ mm) 2枚をそれぞれL字型にまげ、一枚はL字型の内側から、他の一枚はL字型の外側から焼付乾燥後の膜厚が $50 \sim 60\mu$ になるように粉体塗料1を静電粉体塗装機（仏・タムサメス社製・スタージェット）によつて塗装し、約180℃の電熱乾燥炉中で30分間焼付けた。

これによつて、2枚の塗板ともL字型の外側においても、また内側においても均一なメタリック感を有するグリーンメタリック仕上げの塗膜が得られた。

実施例2

実施例1における粉体塗料ベース^Iの100部に実施例1の減圧蒸留方法に準じて最高150℃までの温度に加熱して有機溶剤分を除去しただけで樹脂でコーティングされていないアルミニウム粉（アルミニウムペーストタタノタより溶剤分を除いたもの）8部を加え、実施例1と同様にして添加樹脂溶液Iを加えてドライブレンドを行なつてグリーンメタリック粉体塗料2を得た。

-15-

ク粉体塗料3を得る。

この粉体塗料3を実施例1と同様の方法で焼付けすると均一なメタリック塗膜が得られた。

実施例4

基体樹脂Iのかわりにポリエステル樹脂（帝人社製・商品名83001）を使用する以外は実施例1と同様の方法で樹脂コーティングアルミニウム粉Ⅳを作製した。

次に、樹脂コーティングアルミニウム粉Iのかわりに樹脂コーティングアルミニウム粉II、添加樹脂溶液Iのかわりに、アセトンを使用する以外は実施例1と同様の方法で、ドライブレンド、粉碎などを行ない、グリーンメタリック粉体塗料4を得た。

この粉体塗料4を実施例1と同様の方法で塗装すると均一なメタリック塗膜が得られた。

実施例5

基体樹脂 I	95.0 部
無水トリメリント酸	3.0
モダフロー	0.5
	100.5

-174-

この粉体塗料2を実施例1と同様な方法で塗装、焼付けした結果、実施例1同様、均一なメタリック感を有するグリーンメタリック仕上げの塗膜が得られた。

実施例6

ポリエステル樹脂 (帝人社製・商品名83001)	100
フタロシアニンブルー (西独・BASF社製・ヘリオゲンブルーM2100)	1.0
トリグリシジルイソシアヌレート	1.0
モダフロー（モンサント化学社製）	0.5
	111.5

上記の配合で、実施例1と同様にして粉体塗料ベースIIを製造する。

一方、基体樹脂I 20部、モダフロー0.5部をアセトン100部に溶解して添加樹脂溶液IIを製造した。

次に、実施例1の樹脂コーティングアルミニウム粉I 100部と上記の粉体塗料ベースII 1,000部と上記の添加樹脂溶液II 30部とを実施例1と同様の方法でドライブレンドし、ブルーメタリック

-16-

上記の場合で実施例1と同様な製法を用いて粉体塗料ベースIIIを製造する。

次に加工マイカ粉（米国・デュポン社製、パールアフレアNE-104-E）の20部にビスフェノールA・エピクロルヒドリン結合型エポキシ樹脂（シエル化学社製・商品名：エピコート100）を固形分として30重量%含むトルオール溶液を10部加え、実施例1と同様な方法を用いて樹脂コーティングマイカ粉をつくる。

次に上記のエポキシ系樹脂を実施例1の場合と同様の濃度でアセトンに溶解して添加樹脂溶液IIIを製造する。

次に、粉体塗料ベースIのかわりに粉体塗料ベースII、樹脂コーティングアルミニウム粉のかわりに樹脂コーティングマイカ粉、添加樹脂溶液Iのかわりに添加樹脂溶液IIIを用いる以外は実施例1と同様の方法でドライブレンド、粉碎などを行ないシルバー・メタリック粉体塗料5を得た。

この粉体塗料5を実施例1と同様の方法で塗装、焼付けると均一なメタリック塗膜が得られた。

-175-

実施例6～14

粉体塗料ベースIと樹脂コーティングアルミニウム粉Iを実施例1と同様にして製造する。

添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加するにつき以下のタ種の場合についてドライブレンドを行なつた。ただし、添加有機溶剤および添加樹脂溶液の部数は粉体塗料ベースIと樹脂コーティングアルミニウム粉Iとの和100の重量部に対する重量部数を示す。

- 1) 1部のアセトンを添加する。
- 2) 2部のアセトンを添加する。
- 3) 3部のアセトンを添加する。
- 4) 1部の添加樹脂溶液A（基体樹脂工をアセトンに溶解し室温で5ボイズになるよう調製）。
- 5) 1部の添加樹脂溶液B（基体樹脂工をアセトンに溶解し室温で10ボイズになるよう調製）。
- 6) 3部の添加樹脂溶液Aを添加する。
- 7) 1部の添加樹脂溶液B（基体樹脂工をアセトンに溶解し室温で10ボイズになるよう調製）。
- 8) 3部の添加樹脂溶液Bを添加する。
- 9) 3部の添加樹脂溶液Bを添加する。

-1/4-

粉体塗料ベースIと樹脂コーティングアルミニウム粉Iとの和100重量部に対する重量部数を示す。

- 1) 0.01部のアセトンを添加する。
- 2) 20部のアセトンを添加する。
- 3) 0.01部の添加樹脂溶液A（基体樹脂工をアセトンに溶解し、室温で10ボイズになるよう調製）を添加する。
- 4) 20部の添加樹脂溶液Aを添加する。
- 5) 1部の添加樹脂溶液C（基体樹脂工をアセトンに溶解し室温で30ボイズになるよう調製）を添加する。

上記のタ種の場合について、実施例1と同様の方法で添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加しドライブレンドを行なつたが、1) 5)の場合二次凝聚の効果はほとんどなく、3) 4)の場合、ドライブレンド後ヘンシエルミキサー中で大きな一つのかたまりとなり、5)の場合、樹脂溶液が偏在し分散が不均一であつた。

特許出願人 関西ペイント株式会社

上記のタ種の添加有機溶剤（アセトン）または添加樹脂溶液を、実施例1と同様の方法で添加しドライブレンドを行ない、タ種のグリーンメタリック粉体塗料を得た。

これらを実施例1と同様な方法で塗装、焼付けした結果、実施例1同様均一なメタリック感を有するグリーンメタリック仕上げの塗膜が得られた。
比較例1

実施例1における粉体塗料ベースIと樹脂コーティングアルミニウム粉Iを用いて、添加有機溶剤、添加樹脂溶液のいずれも加えずにドライブレンドし、実施例1と同様の方法で塗装、焼付けたが、アルミニウム粉が偏在する不均一なメタリック感を持つ塗膜が得られた。

比較例2～6

実施例1における粉体塗料ベースIおよび樹脂コーティングアルミニウム粉Iをドライブレンドするにあたり、以下のタ種の添加有機溶剤または添加樹脂溶液を添加してドライブレンドを行なつた。添加有機溶剤または添加樹脂溶液の部数は粉

-20-